










DETERGENT COMPOSITION

Publication number: WO0181525
Publication date: 2001-11-01
Inventor: KEZUKA TAKEHIKO (JP); ITANO MITSUSHI (JP)
Applicant: DAIKIN IND LTD (JP); KEZUKA TAKEHIKO (JP); ITANO MITSUSHI (JP)
Classification:
- international: C11D3/02; C11D3/43; C11D7/10; C11D7/50; C11D11/00; G03F7/42; H01L21/306; C11D3/02; C11D3/43; C11D7/02; C11D7/50; C11D11/00; G03F7/42; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/42; C11D7/10; C11D7/50; H01L21/304; H01L21/308
- European: C11D3/02A; C11D3/43; C11D7/10; C11D7/50A; C11D11/00B2D8; G03F7/42L; G03F7/42L2; H01L21/306N4
Application number: WO2001JP03620 20010426
Priority number(s): JP20000125237 20000426; JP20000152067 20000523; JP20000152072 20000523; JP20000152073 20000523

Also published as:

 EP1277830 (A1)
 US6831048 (B2)
 US2003082912 (A1)
 CN1426452 (A)
 TW288777B (B)

Cited documents:

 EP0773480
 EP0901160
 JP11323394
 EP1091254

[Report a data error here](#)

Abstract of WO0181525

A detergent composition characterized by comprising (1) at least one of fluoride salts and hydrogen fluoride salts, (2) an organic solvent having a heteroatom, and (3) water; a method of cleansing a metal gate, contact hole, via hole, and capacitor with the composition; a method of removing a residual polymer derived from a resist; and a method of cleansing after CMP.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月1日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81525 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C11D 7/10, (72) 発明者; および
7/50, H01L 21/304, 21/308 // G03F 7/42 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 毛塚健彦
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03620 (KEZUKA, Takehiko) [JP/JP], 板野充司 (ITANO,
(22) 国際出願日: 2001年4月26日 (26.04.2001) Mitsushi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋
(25) 国際出願の言語: 日本語 1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka
(26) 国際公開の言語: 日本語 (JP).
(30) 優先権データ: (74) 代理人: 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-
特願2000-125237 2000年4月26日 (26.04.2000) JP 0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル
特願2000-152067 2000年5月23日 (23.05.2000) JP Osaka (JP).
特願2000-152072 2000年5月23日 (23.05.2000) JP (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
特願2000-152073 2000年5月23日 (23.05.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 添付公開書類:
〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅 国際調査報告書
田センタービル Osaka (JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DETERGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 洗浄用組成物

(57) Abstract: A detergent composition characterized by comprising (1) at least one of fluoride salts and hydrogen fluoride salts, (2) an organic solvent having a heteroatom, and (3) water; a method of cleansing a metal gate, contact hole, via hole, and capacitor with the composition; a method of removing a residual polymer derived from a resist; and a method of cleansing after CMP.

(57) 要約:

(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種; (2)ヘテロ原子を有する有機溶媒; 及び(3)水を含むことを特徴とする、洗浄用組成物: 並びに該組成物を用いたメタルゲート、コンタクトホール、ビアホール及びキャパシタの洗浄方法、レジスト由来の残存ポリマー剥離方法、並びにCMP後洗浄方法。

WO 01/81525 A1

明細書

洗浄用組成物

技術分野

- 本発明は、半導体製造工程で用いる洗浄用組成物に関する。具体的には、
- 5 メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタなどの洗浄に用いることができ、また、レジスト由来のポリマー剥離やCMP後洗浄にも用いることができる組成物に関する。より詳しくは、ICやLSI等の半導体素子或いは液晶パネル素子の製造に好適に使用される洗浄用組成物に関する。

背景技術

- 10 従来、半導体素子におけるゲート電極の材料としてはpoly-Siが使用されていたが、微細化に伴い、ゲート電極の材料がタングステン、銅、アルミニウムなどの金属となる可能性がある。しかし、ゲート、コンタクトホール及びキャパシタ洗浄用組成物として現在使用しているSPM ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$)、APM ($\text{NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$)、HPM ($\text{HCl--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$)、DHF ($\text{HF--H}_2\text{O}$)等は金属を腐食しやすいので、レジ
- 15 ストなどに由来するポリマー、自然酸化膜などを除去でき、且つ金属を腐食しにくい洗浄用組成物が求められている。

- 一方、ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上に形成されたアルミニウム、銅、アルミニウム-銅合金等の導電性金属膜や SiO_2
- 20 膜等の絶縁膜上にフォトリジストを均一に塗布し、リソグラフィー技術によりレジストパターンを形成し、導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、残存するレジストをアッシング、ポリマー剥離用組成物等により除去して製造されている。

- ポリマー剥離用組成物としては、例えば特開平9-197681号公報及び
- 25 特開2000-47401号公報に記載されるように、フッ化物塩水溶液に、DMF、DMSOなどの水溶性有機溶媒、必要に応じてさらにフッ化水素酸を加えたものが知られている。しかしながら、金属に対する低腐食性とポリマーの高剥離性は両立することが困難であり、従来のポリマー剥離用組成物はこれらのバランスにおいて改善の余地があった。

- また、ICの素子構造が複雑になり、多層配線化が進むと、配線形成にシングルダマシンやデュアルダマシンプロセスが使用される。当該プロセスには研磨剤を用いた表面の研磨（CMP；Chemical Mechanical Polishing）が含まれるため、ダマシンプロセス後の被処理物の表面には、研磨剤に起因する
- 5 粒子が数多く付着したり、研磨中に膜の表面に粒子が食い込んだ状態になっている。通常の酸化膜のCMPを行った後には、DHF（ $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ ）やAPM（ $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ ）等の洗浄用組成物を用いたブラシ洗浄が行われている。しかし、ダマシン工程では、被洗浄面に金属（Al、AlCu、Cu、TiN、など）が存在しており、上記したような洗浄用組成物を用いると、
- 10 メタル表面が腐食されやすく、使用し難い。

発明の開示

- 本発明の目的の一つは、金属に対する低腐食性とポリマーや自然酸化膜などの洗浄性を兼ね備えた、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタなどの洗浄用組成物を提供することである。
- 15 本発明の他の目的は、ICやLSI等の半導体素子或いは液晶パネル素子の製造に好適に使用される、金属に対する低腐食性とポリマーの高剥離性を兼ね備えたポリマー剥離用組成物を提供することである。

- 本発明のさらなる目的は、シングルダマシン及びデュアルダマシンプロセスにおけるCMP後に、表面のスラリー粒子を除去でき、且つ腐食され易い
- 20 Al、Al-Cu、Cu、TiN等の基板や金属に対する低腐食性を備えた洗浄用組成物を提供することである。

即ち、本発明は下記の各項に示す発明を提供するものである。

- 項1. (1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3)水を含むことを特徴とする洗浄用組成物。
- 25 項2. (1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種が、フッ化水素酸とアンモニア、ヒドロキシルアミン類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種とから形成されるフッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種であることを特徴とする項1に記載の洗浄用組成物。

項3. (2) ヘテロ原子を有する有機溶媒が、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノールなどのアルコール類；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2, 3-ブタンジオール、グリセリンなどのポリオール類；アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素アルコール；スルホラン及びニトロメタンからなる群から選ばれる少なくとも1種である項1に記載の洗浄用組成物。

20 項4. (2) ヘテロ原子を有する有機溶媒が、アルコール類及びケトン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の含酸素有機溶媒であることを特徴とする項3に記載の洗浄用組成物。

項5. (2) 含酸素有機溶媒がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、水の濃度が10質量%以下である項4に記載の洗浄用組成物。

25 項6. (2) 含酸素有機溶媒がアセトンであり、水の濃度が20～40質量%である項4に記載の洗浄用組成物。

項7. (1) NR_nF （Rは、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数1～12のアルキル基、フッ素原

- 子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す) で表されるフッ化物塩の濃度が1質量%以下及び/又は NR_4HF_2 (Rは前記に定義されたとおりである) で表される重フッ化物塩の濃度が0.001~1質量%、(3)水濃度が10質量%以下、(2)残部がイソプロピルアルコール、エタノール及びメ
- 5 タノールからなる群から選ばれる少なくとも1種である項1に記載の洗浄用組成物。
- 項8. (1) NR_4F (Rは、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数1~12のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す) で表されるフッ
- 10 化物塩の濃度が1質量%以下及び/又は NR_4HF_2 (Rは前記に定義されたとおりである) で表される重フッ化物塩の濃度が0.001~1質量%、(3)水濃度が20~40質量%、(2)残部がアセトンである項1に記載の洗浄用組成物。
- 項9. さらに(4)アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種
- 15 を含有する項1に記載の洗浄用組成物。
- 項10. (4)界面活性剤が、アニオン系界面活性剤であることを特徴とする項9に記載の洗浄用組成物。
- 項11. (4)アニオン系界面活性剤が、スルホン酸基を有することを特徴とする項10に記載の洗浄用組成物。
- 20 項12. (4)アニオン系界面活性剤が、 $\text{C}_n\text{H}_m\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_0\text{ph}(\text{SO}_3\text{H})$ (phはフェニレン基、nは1~30の整数、mは3~61の整数を表す) で示される化合物並びにこれらの金属塩、アンモニウム塩、第一アミン塩、第二アミン塩及び第三アミン塩の少なくとも1種であることを特徴とする項11に記載の洗浄用組成物。
- 25 項13. (4)アニオン系界面活性剤が $\text{C}_n\text{H}_m\text{ph}(\text{SO}_3\text{H})$ (phはフェニレン基、nは1~30の整数、mは3~61の整数を表す) で示される化合物並びにこれらの金属塩、アンモニウム塩、第一アミン塩、第二アミン塩及び第三アミン塩の少なくとも1種であることを特徴とする項11に記載の洗浄用組成物。

- 項14. (4)アニオン系界面活性剤の含有量が、0.001～10質量%であることを特徴とする項10に記載の洗浄用組成物。
- 項15. (1) NR_4F (Rは、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数1～12のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す) で表されるフッ化物塩の濃度が1質量%以下及び／又は、 NR_4HF_2 (Rは前記に定義されたとおりである) で表される重フッ化物塩の濃度が0.001～1質量%、(3)水濃度が60質量%以下、(4)アニオン系界面活性剤の濃度が0.001～10質量%、(2)残部がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種である項10に記載の洗浄用組成物。
- 項16. メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール及びキャパシタの少なくとも1種を洗浄するために用いることを特徴とする項1に記載の組成物。
- 項17. レジスト由来の残存ポリマー剥離のために用いることを特徴とする項1に記載の洗浄用組成物。
- 項18. CMP後洗浄のために用いることを特徴とする項1に記載の洗浄用組成物。
- 項19. (1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3)水を含む組成物を用いて、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール及びキャパシタの少なくとも1種が形成された半導体基板を洗浄する方法。
- 項20. エッチング処理後又はイオンインプランテーション処理後に被処理物に残存するレジスト由来のポリマーを、(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3)水を含む組成物を用いて剥離する方法。
- 項21. 半導体基板となるシリコン基板上の絶縁層膜及びその上に形成された導電層からなる被加工層上にレジストのパターンを形成する工程、該レジストをマスクにして、ドライエッチングにより前記被加工層を所定パターンに形成する工程、及び
- (1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する

有機溶媒;及び(3)水を含む組成物を用いて半導体基板を洗浄する工程を含む半導体装置の製造方法。

項22. 半導体基板のシリコン基板上の所定パターンに導電層を形成する工程、

5 該導電層上に絶縁層を形成する工程、

該絶縁層からなる被加工層上にレジストのパターンを形成する工程、

該レジストをマスクにして、ドライエッチングにより前記被加工層を所定パターンに形成する工程、

10 (1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種;(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒;及び(3)水を含む組成物を用いて半導体基板を洗浄する工程を含む半導体装置の製造方法。

項23. シングルダマシン又はデュアルダマシンプロセスにおいて、CMP処理後に、(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種;(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒;及び(3)水を含む組成物を用いて被処理面を洗浄する
15 方法。

項24. 半導体基板の片面にシングルダマシンもしくはデュアルダマシンにより導電層と絶縁層が混在した被加工層を形成する工程、及び

(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種;(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒;及び(3)水を含む組成物を用いて被加工層を洗浄する工程
20 を含む半導体装置の製造方法。

本発明の組成物は(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種;(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒;及び(3)水を含むことを特徴とする組成物であり、半導体の製造工程において、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタなどの洗浄に用いることができる組成物である。該洗浄用
25 組成物は、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタ、メタルゲート、メタル配線などの側壁に残存したポリマー剥離のために、またイオンインプラネーション後のレジスト残渣除去やシングルダマシン又はデュアルダマシンプロセスにおけるドライエッチング後の付着ポリマーの剥離、或いはシン

グルダマシンやデュアルダマシンプロセスにおけるCMP後の洗浄のために用いることもできる。

- 本発明の洗浄用組成物に含まれる(1) フッ化物塩及び重フッ化物塩としては、
- 5 フッ化水素酸とアンモニア、ヒドロキシルアミン類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種とから形成されるフッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種が好ましい。

- フッ化水素酸と塩を形成するヒドロキシルアミン類としては、ヒドロキシルアミン、
- 10 N-メチルヒドロキシルアミン、N,N-ジメチルヒドロキシルアミン、N-エチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、N-プロピルヒドロキシルアミン、N-フェニルヒドロキシルアミンなどの直鎖又は分枝を有する炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基で1又は2置換されたヒドロキシルアミンが挙げられる。

- 15 脂肪族アミン類としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミンなどの直鎖又は分枝を有する炭素数1～8のアルキル基で1、2または3置換された脂肪族アミン；モノフルオロメチルアミン、ジフルオロメチルアミン、トリフルオロメチルアミン、パーフルオロエチルアミン、パーフルオロプロピルアミン、パーフルオロイソプロピルアミン、パーフルオロブチルアミン、パーフルオロヘキシルアミン、パーフルオロオクチルアミン、ジ（パーフルオロメチル）アミン、
- 20 ジ（パーフルオロエチル）アミン、ジ（パーフルオロプロピル）アミン、ジ（パーフルオロイソプロピル）アミン、ジ（パーフルオロブチル）アミン、トリ（パーフルオロメチル）アミン、トリ（パーフルオロエチル）アミン、トリ（パーフルオロプロピル）アミン、トリ（パーフルオロイソプロピル）アミン、トリ（パーフルオロブチル）アミンなどの直鎖又は分枝を有する少
- 25

なくとも1つのフッ素原子含有 $C_{1\sim 8}$ アルキル基で1、2または3置換された脂肪族アミン；モノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、2-エチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。

芳香族アミン類としては、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミンなどが挙げられる。

脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトライソプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、テトラフェニルアンモニウムなどの脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウムの塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩などの銨酸塩が挙げられる。

本発明のフッ化水素酸塩は、フッ化水素酸(HF)とアンモニア、ヒドロキシルアミン類、脂肪族アミン類または芳香族アミン類の1対1の塩、または、脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウムのフッ化水素酸塩である。好ましいフッ化水素酸塩は、 NR^I_4F (R^I は、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い炭化水素基又は水素原子を示す)で表されるフッ化物塩が挙げられる。 NR^I_4F としては、より具体的には NR_4F (R は、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数1~12、好ましくは1~4のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す)で表されるフッ化物塩が好ましく例示される。

本発明の重フッ化水素酸塩は、フッ化水素酸(HF)とアンモニア、ヒドロキシルアミン類、脂肪族アミン類または芳香族アミン類の1対2の塩、または、脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウムのフッ化水素酸塩である。好ましいフッ化水素酸塩は、 $NR^I_4HF_2$ (R^I は、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い炭化水素基又は水素原子を示す)で表される重

- フッ化物塩が挙げられる。 NR^1_4HF_2 としては、 NR_4HF_2 （Rは、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数1～12、好ましくは1～4のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す）で表される重フッ化物塩が好ましく例示され、特に一水素二フッ化アンモニウムが好ましい。
- 5

本発明組成物に含まれる重フッ化物塩（例えば一水素二フッ化アンモニウム）は、重フッ化物塩（例えば一水素二フッ化アンモニウム）の結晶又は水溶液を加えてもよく、理論量のフッ化物塩（例えばフッ化アンモニウム）とHFを加えて、組成物中で重フッ化物塩（例えば一水素二フッ化アンモニウム）を形成させてもよい。

10

本発明組成物に含まれるフッ化アンモニウムは、フッ化アンモニウムの結晶又は水溶液が利用できる。

- 本発明組成物に含まれる(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノールなどのアルコール類；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール、グリセリンなどのポリオール類；アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、1,3-ジヒドロキシアセトン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル；テトラヒドロフラン、
- 15
- 20
- 25

ジオキサン等の環状エーテル類；トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素アルコール；スルホラン及びニトロメタンが例示される。より好ましくはアルコール類およびケトン類からなる含酸素有機溶媒が挙げられる。具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール(IPA)などのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、1,3-ジヒドロキシアセトンなどのケトン類がより好ましく挙げられる。これらヘテロ原子を有する有機溶媒は、単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明組成物において、(2)含酸素有機溶媒がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種である場合、水の濃度が10質量%以下であることが好ましい。また、(2)含酸素有機溶媒がアセトンである場合、水の濃度が20～40質量%であることが好ましい。

本発明の組成物は、アルコール類を溶媒とした場合、通常(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種を0.001～1質量%、(2)アルコール類89～99.989質量%、及び(3)水を0.01～10質量%含み；好ましくは(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種を0.005～0.1質量%、(2)アルコール類89.9～99.985質量%、及び(3)水を0.01～10質量%含む。

より具体的には、(1) NR_4F (Rは、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数1～12、好ましくは1～4のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す)で表されるフッ化物塩の濃度が1質量%以下及び／又は NR_4HF_2 (Rは前記に定義されたとおりである)で表される重フッ化物塩の濃度が0.001～1質量%、(3)水濃度が10質量%以下、(2)残部がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種である組成物が好ましい。

本発明の組成物は、ケトン類を溶媒とした場合、通常(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種を0.001～1質量%、(2)ケトン類59～7

9. 999質量%、及び(3)水を20～40質量%含み；好ましくは(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種を0.005～0.1質量%、(2)ケトン類59.9～79.995質量%、及び(3)水を20～40質量%含む。

より具体的には、(1) NR_4F (Rは、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数1～12、好ましくは1～4のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す)で表されるフッ化物塩の濃度が1質量%以下及び／又は NR_4HF_2 (Rは前記に定義されたとおりである)で表される重フッ化物塩の濃度が0.001～1質量%、(3)水濃度が20～40質量%、(2)残部がアセトンである組成物が好ましい。

本発明の組成物は、さらに、(4)界面活性剤を含有することもできる。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系及び非イオン系界面活性剤のいずれか1種又は2種以上を含有していてもよい。これら界面活性剤としては、
15 アニオン系界面活性剤が好ましい。

アニオン系界面活性剤としては、親水基が一般式 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ (Mは水素原子、アンモニウム又は金属原子を示す)であるそれぞれカルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型の界面活性剤が好ましい。塩としては、アルカリ金属 (例えばナトリウム、カリウム) などの金属塩、
20 アンモニウム塩、第一、第二又は第三アミン塩が挙げられる。金属原子は、1価又は2価であってもよい。これらの中でもスルホン酸型のアニオン系界面活性剤が好ましい。

カルボン酸型の界面活性剤としては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a\text{COOH}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_a\text{COOH}$ 、 $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_a\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a(\text{CH}_2)_b\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a\text{CF}=\text{CH}(\text{CH}_2)_b\text{COOH}$ 、 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_p\text{CF}_2\text{COOH}$ {ただし、aは2～17の整数、bは1～2の整数、pは1～9の整数である。}並びにこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、第一アミン塩、第二アミン塩、第三アミン塩などが挙げられる。

これらの具体例としては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a\text{COONa}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{C}$

$F_2)_a COONa$, $HCF_2 (CF_2)_a COONa$, $CF_3 (CF_2)_a (CH_2)_b COONa$, $CF_3 (CF_2)_a CF=CH (CH_2)_b COONa$, $Cl (CF_2 CFCI)_b CF_2 COONa$ などが挙げられる。

スルホン酸型の界面活性剤としては、 $C_c H_{2c+1} SO_3H$, $C_c H_{2c+1} O (CH_2 CH_2 O)_d SO_3H$ 又は $C_c H_{2c+1} - ph - SO_3H$ {式中、 ph はフェニレン基、 c は5～20の整数、 d は0～20の整数を示す}; $C_n H_m C_6 H_5 (SO_3 H) O ph (SO_3 H)$ { ph はフェニレン基、 n は1～30の整数、 m は3～61の整数を示す}, $C_n H_m ph (SO_3 H)$ { ph はフェニレン基、 n は1～30の整数、 m は3～61の整数を示す}; 及びこれらの金属塩、アンモニウム塩、第一アミン塩、第二アミン塩、第三アミン塩などが挙げられる。

これらの具体例としては $C_{12} H_{25} O (CH_2 CH_2 O)_2 SO_3 Na$, $C_9 H_{19} ph O (CH_2 CH_2 O)_4 SO_3 Na$, $C_{12} H_{25} O (CH_2 CH_2 O)_4 SO_3 Na$, $C_6 F_{11} ph SO_3 Na$, $C_9 F_{19} O ph SO_3 Na$, $R''' CH=CH (CH_2)_j SO_3 Na$ { R''' は、 $C_j H_m$, $C_j F_m$ 又は $C_j H_k F_l$ を示し、 j は0～30の整数、 m は1～61の整数、 k は1～60の整数、 l は1～60の整数を示す}, $C_{12} H_{25} O SO_3 Na$, $C_{12} H_{25} ph C_6 H_5 (SO_3 H) O ph (SO_3 H)$ が例示される。

アニオン系界面活性剤としては、上記に例示したものの中でも、 $C_n H_m C_6 H_5 (SO_3 H) O ph (SO_3 H)$ { ph はフェニレン基、 n は1～30の整数、 m は3～61の整数を示す} で表される化合物及び $C_n H_m ph (SO_3 H)$ { ph , n 及び m は前記に定義された通りである} で表される化合物並びにこれらの金属塩、アンモニウム塩、第一、第二、第三アミン塩などが好ましく用いられる。

なお、上記式中、 $C_n H_m$ で表される基としては、 n が1～30の整数、かつ、 m が3～61の整数である条件を満たす基であり、具体的には直鎖または分枝を有する脂肪族アルキル基、1以上の二重結合を有する脂肪族アルケニル基、分枝を有してもよい脂環式アルキル基、分枝を有してもよい脂環式アルケニル基、芳香族アルキル基が例示される。

非イオン系界面活性剤としては、親水基が一般式 $-R' (CH_2 CH_2 O)_q$, R'' 又は $-R' O (CH_2 CH_2 O)_q R''$ {前記式中、 R' は水素原子又は炭素数1

～10のアルキル基、R'は水素原子がフッ素原子で置換されていることのある炭素数1～20の炭化水素基、qは0～30の整数を示す。}であるポリエチレングリコール型の界面活性剤が好ましい。具体的には下記のものが挙げられる。

- 5 $C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_qCH_3$ ($q=0\sim30$)、 $C_9H_{19}ph(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$ 、 $C_9H_{19}phO(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_9H_{19}phO(CH_2CH_2O)_5H$ 、 $C_8H_{17}phO(CH_2CH_2O)_3H$ 、 $C_8H_{17}ph(CH_2CH_2O)_{10}H$ {式中、phはフェニレン基を示す}。

- カチオン系界面活性剤としては $R''NH_2$ で表される1級アミン、 R''_2NH で表される2級アミン、 R''_3N で表される3級アミン、 $[R''_4N]M'$ で表される4級アミンが挙げられる(ここで R'' は、同一又は異なって、フッ素原子もしくはOH基で置換されても良い直鎖もしくは分岐を有する炭素数1～30のアルキル基、フッ素原子もしくはOH基で置換されても良いフェニル基又は水素原子を示す。また、 M' は一価の陰イオン(例えば Cl^-)を示す。) 具体的には下記のような化合物が挙げられる。

$CH_3(CH_2)_nNH_2$, $(CH_3(CH_2)_n)_2NH$, $(CH_3(CH_2)_n)_3N$, $(CH_3(CH_2)_n)_4NCl$, $CH_3(CH_2)_nN((CH_2)_nOH)_2$, $CF_3(CF_2)_nNH_2$, $(CF_3(CF_2)_n)_2NH$, $(CF_3(CF_2)_n)_3N$, $(CF_3(CF_2)_n)_4NCl$, $CF_3(CF_2)_nN((CH_2)_nOH)_2$, $C_6H_5NH_2$, $(CH_3)_2(CH_2)_nNH_2$ {前記式中、nは1～30の整数である。}。

- 20 界面活性剤の含有量は、本発明所期の効果が発揮される限り特に限定されるものではないが、通常、0.0001～10質量%程度であり、0.001～5質量%程度が好ましく、特に0.01～1質量%程度が好ましい。

界面活性剤がアニオン系界面活性剤の場合は、0.001～10質量%であることが好ましい。

- 25 また、本発明の組成物がアニオン系界面活性剤を含有する場合、水の含有量は60質量%以下であることが好ましい。

本発明の組成物がアニオン系界面活性剤を含有する場合は、通常(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種を0.001～1質量%、(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒29～99.988質量%、(3)水を0.01～60

質量%及び(4)アニオン系界面活性剤を0.001~10質量%含み;好ましくは(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種を0.005~1質量%、(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒58.0~99.975質量%、(3)水を0.01~40質量%及び(4)アニオン系界面活性剤を0.01~1質量%を含む。

より具体的には、(1) NR_4F (Rは、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数1~12、好ましくは1~4のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す) で表されるフッ化物塩の濃度が1質量%以下及び/又は、 NR_4HF_2 (Rは前記に定義されたとおりである) で表される重フッ化物塩の濃度が0.001~1質量%、(3)水濃度が60質量%以下、(4)アニオン系界面活性剤の濃度が0.001~10質量%、(2)残部がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種であるポリマー剥離用組成物が好ましい。

15

本発明組成物は、さらに(5)防食剤を含有していてもよい。防食剤としては、例えば、カテコール、ピロガロール、オキシシン等の芳香族ヒドロキシ化合物、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール等のトリアゾール化合物及びその誘導体、フタル酸、サリチル酸、アゼライン酸等のカルボキシル基含有有機化合物、エチレンジアミン四酢酸等のアミノポリカルボン酸類、1,2-プロパンアミンテトラメチレンホスホン酸等のホスホン酸類、ケペロンなどのキレート剤、ピリジン誘導体、2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム等のチアゾール化合物、テトラメチルアンモニウムギ酸塩等の第四級アンモニウム塩、ソルビトール、アラビトール、アミロース等の糖類及びその誘導体などを例示することができる。防食剤の含有量は、本発明所期の効果が発揮される限り特に限定されるものではないが、通常、0.01~30質量%程度であり、0.5~10質量%程度が好ましい。

25

本発明の(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種;(2)ヘテロ原子

を有する有機溶媒；及び(3)水を含む組成物のTHOX及びBP SGに対するエッチングレートは、25℃で100 Å/min以下、好ましくは80 Å/min以下、より好ましくは60 Å/min以下、特に好ましくは50 Å/min以下である。

5

本発明組成物は、腐食され易いAl、Al-Cu、Cu、W、Al-Si、Al-Si-Cu等の基板や金属に対する低腐食性を有し、さらに、レジスト等に由来するポリマー、自然酸化膜、半導体の製造工程で発生する有機物、粒子などの汚染物を低温且つ短時間の処理で高い洗浄性を備えている。

- 10 従って、本発明の組成物は、ゲート電極の材料に金属が含まれる場合であっても、半導体製造工程において、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール及びキャパシタの少なくとも1種の洗浄用組成物として用いることができる。

- 15 本発明においては、洗浄の対象となるのは、半導体製造工程の途中の段階の基板であり、例えばコンタクトホールを形成した後、メタルなどが埋め込まれる前の状態を洗浄する。

- 20 より具体的には、本発明の洗浄用組成物は、半導体製造工程において、半導体基板となるシリコン基板上の絶縁層膜及びその上に形成された導電層からなる被加工層上にレジストのパターンを形成し、該レジストをマスクにして、ドライエッチングにより前記被加工層を所定パターンに形成した後、得られた半導体基板を洗浄する際に用いることができる。このような工程において、半導体基板上には、例えば、メタルゲートやメタル配線が形成されている。

- 25 また、本発明の洗浄用組成物は、半導体製造工程において、半導体基板のシリコン基板上の所定パターンに導電層を形成し、該導電層上に絶縁層を形成した後、該絶縁層からなる被加工層上にレジストのパターンを形成して該レジストをマスクにして、ドライエッチングにより前記被加工層を所定パターンに形成する工程の後、得られた半導体基板を洗浄する際に用いることができる。このような工程において、半導体基板上には、例えば、ビアホール、

コンタクトホールが形成されている。また、かかる工程は、シングル又はデュアルダマシンプロセスにおけるドライエッチング工程に相当する。

本発明の洗浄用組成物によるメタルゲート、コンタクトホール、ビアホール及びキャパシタの洗浄は、例えば、被処理物（例えば、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール及びキャパシタの少なくとも1つを形成した半導体基板）を該組成物に浸漬し、例えば15～40℃程度、好ましくは室温程度で0.5～30分間程度処理することにより行うことができる。洗浄用組成物は、被処理物に接触させればよく、例えば、被処理物を回転させながらその上から液を供給して洗浄してもよいし、被処理物に洗浄用組成物をスプレーで吹付け続けて洗浄してもよいし、被処理物を洗浄用組成物に浸漬して洗浄してもよい。

本発明組成物を用いて洗浄を行った半導体基板は、慣用されている方法（例えば、Atlas of IC Technologies: An Introduction to VLSI Processes by W. Maly, 1987 by The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc. に記載された方法）に従って、様々な種類の半導体装置へと加工することができる。

本発明洗浄用組成物は、腐食され易いAl、Al-Cu、Cu、W、Al-Si、Al-Si-Cu等の基板や金属に対する低腐食性を有し、さらに、レジスト等に由来するポリマーを低温且つ短時間の処理で高い洗浄性を備えている。従って、本発明洗浄用組成物は、例えば、半導体製造プロセスにおいて、エッチング処理後に、ビアホール、メタルゲート、コンタクトホール、キャパシタなどの側壁に残存するレジスト用ポリマーを剥離することを目的として、即ち、ポリマー剥離用組成物として用いることができる。本発明には、かかるポリマー剥離用組成物も包含される。

本発明のポリマー剥離用組成物は、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタ又は n^+ 若しくは p^+ 領域の形成工程、或いはシングル若しくはデュアルダマシンプロセスにおけるドライエッチング後の付着ポリマーの剥離にも用いることができる。

本発明の組成物を用いたポリマーの剥離は、被処理物（例えばビアホール、メタルゲート、コンタクトホール及びキャパシタの少なくとも1種を形成した半導体基板）を該組成物に浸漬し、例えば15～40℃程度、好ましくは室温程度で0.5～30分間程度処理することにより行うことができる。この場合も、組成物を被処理物に接触させればポリマーの剥離を行うことができ、例えば、被処理物を回転させながらその上から液を供給して洗浄してもよいし、被処理物に組成物をスプレーで吹付け続けて洗浄してもよい。

本発明の組成物は、微細パターン（例えば、0.0001～10μm程度の間隔のパターン）を有する半導体基板に残存するポリマーの剥離に用いるのが好ましい。

本発明組成物を用いてポリマーの剥離を行った半導体基板は、慣用されている方法（例えば、Atlas of IC Technologies: An Introduction to VLSI Processes by W. Maly, 1987 by The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc. に記載された方法）に従って、様々な種類の半導体装置へと加工することができる。

本発明の洗浄用組成物（特に、ポリマー剥離用組成物）は、アルカリ水溶液を用いて現像できるレジスト（ネガ型及びポジ型レジストを含む）に有利に使用できる。前記レジストとしては、（i）ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、（ii）露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、（iii）露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、及び（iv）光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

なお、エッチング処理後に、残存レジストに由来するポリマーのアッシングを行った後、本発明組成物による洗浄又は剥離を行ってもよいが、アッシングを行わずに、ポリマーの洗浄又は剥離を行ってもよい。

本発明洗浄用組成物やポリマー剥離用組成物は、半導体製造工程以外にも、

液晶パネル素子の製造工程においても用いることができる。

半導体製造工程において、シングルダマシンやデュアルダマシンプロセスにおけるCMP後に、表面の研磨材を除去するために洗浄工程が必要となる。

- 5 本発明の洗浄用組成物を用いれば、CMP後に表面に残存する研磨材をブラシなどにより除去することができる。従って、本発明の洗浄用組成物は、半導体製造工程において、CMP後の表面洗浄用組成物としても用いることができる。

- 本発明の組成物によるCMP後の洗浄は、例えば、被洗浄物を組成物に
10 5～40℃程度、好ましくは室温程度で0.1～30分間程度浸漬する方法や、被洗浄物上に組成物を15℃～40℃程度、好ましくは室温程度で、1秒～10分間程度流しながら行うことができる。洗浄工程においてブラシは使用してもしなくてもよいが、ブラシを併用するとスラリーの除去効率が向上するので好ましい。また、被処理物を、本発明組成物に浸漬し、超音波洗
15 浄（メガソニック）する事によっても、CMP後の洗浄を行うことができる。

上記洗浄は、半導体基板の片面に導電層と絶縁層が混在した被加工層、又は導電層からなる被加工層を、CMPを行った後、例えば、プラグや配線を形成するためのシングルダマシンプロセス、又はデュアルダマシンプロセスにおけるCMPを行った後に行うことができる。

- 20 ダマシンプロセスは、例えば液晶パネル素子の製造工程においても用いられており、本発明組成物は、該工程に含まれるシングルダマシンプロセス又はデュアルダマシンプロセスにおけるCMPを行った後の洗浄にも用いることができる。

- 本発明には、半導体基板の片面にシングルダマシンもしくはデュアルダマ
25 シンにより導電層と絶縁層が混在した被加工層を形成する工程、及び本発明洗浄用組成物を用いて被加工層を洗浄する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法も含まれる。

本発明洗浄用組成物を用いてCMP後の洗浄を行った半導体基板は、慣用されている方法（例えば、Atlas of IC Technologies: An Introduction to VLSI

Processes by W. Maly, 1987 by The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc. に記載された方法) に従って、様々な種類の半導体装置へと加工することができる。

5 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

10 なお、以下において、酸化膜のエッチングレートはRudolf Research社 Auto EL-IIIエリプソメーターを用いてエッチング前後の膜厚を測定することで行った。

下記組成物のエッチングレートは、各組成物を用いて25℃で各膜をエッチングし、エッチング処理前の膜厚とエッチング処理後の膜厚の差をエッチング時間で割って算出したものである。

15 実施例1～8及び比較例1～5

以下に示される組成の組成物を、常法に従い製造した。

実施例1 : $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ (0.01wt%)、水(0.3wt%)、残りIPA ;

実施例2 : $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ (0.085wt%)、水(0.3wt%)、残りIPA ;

実施例3 : $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ (0.01wt%)、 NH_4F (0.065wt%)、水(7.5wt%)、残りIPA ;

20 実施例4 : $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{HF}_2$ (0.3wt%)、水(7.5wt%)、残りIPA ;

実施例5 : $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3 \cdot \text{HF}_2$ (0.5wt%)、水(7.5wt%)、残りIPA ;

実施例6 : $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ (0.085wt%)、 NH_4F (0.11wt%)、水(7.5wt%)、残りMeOH ;

実施例7 : $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ (0.085wt%)、 NH_4F (0.11wt%)、水(7.5wt%)、残りEtOH ;

実施例8 : $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ (0.04wt%)、 NH_4F (0.10wt%)、水(35wt%)、残りアセトン ;

25 比較例1 : HF(5wt%)、水(5wt%)、残りアセトン ;

比較例2 : HF(5wt%)、水(5wt%)、残りIPA ;

比較例3 : 0.29wt%アンモニア水 ;

比較例4 : 0.5wt%フッ酸 ;

比較例5 : HF(0.125wt%)、 NH_4F (40wt%)、残り水。

試験例 1 : メタル腐食試験 I (界面活性剤なし)

22℃の組成物 220 g に、3cm×3cm の Cu テストピース、Al ウェハ、W ウェハを別々に 10 分間浸漬し、組成物中に溶出した Cu、Al、W 濃度を ICP-MS で測定し、エッチングレートを算出した。結果を表 1 に示す。

表 1

組成物	Al (Å/分)	Cu (Å/分)	W (Å/分)
実施例 1	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 2	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 3	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 4	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 5	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 6	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 7	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 8	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
比較例 1	3.0	2.0	0.21
比較例 2	7.1	3.2	0.14
比較例 3	110	9.2	0.33
比較例 4	330	14	0.98

試験例 2 : メタル腐食試験 II (界面活性剤なし)

実施例 1 の組成物($\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ (0.01wt%)、水(0.3wt%)、残り IPA)において、 $\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ の濃度を 0.01wt% で固定し、水及び IPA の比率を以下の表 2 (水の量のみを示し、残部は IPA) に示されるように変えて、試験例 1 と同一の条件下で薬液中に溶出した Cu、Al、W 濃度を ICP-MS で測定し、エッチングレートを算出した。結果を表 2 に示す。

表 2

水濃度(wt%)	A l(Å/分)	C u(Å/分)	W(Å/分)
0. 3	0. 1以下	0. 1以下	0. 1以下
2. 5	0. 1以下	0. 1以下	0. 1以下
5	0. 1以下	0. 1以下	0. 1以下
1 0	0. 1以下	0. 1以下	0. 1以下
2 0	0. 1以下	0. 1以下	0. 3 5
3 0	5	0. 2 9	2. 3
5 0	3 0	0. 5 9	3. 2
7 0	4 3	2. 8	5. 4

試験例 3 : メタル腐食試験 III (界面活性剤なし)

アセトンを溶媒とした組成物 ($\text{NH}_4 \cdot \text{HF}_2$ (0.04wt%)、水、残りアセトン) において、 NH_4HF_2 の濃度を 0.04wt% で固定し、水及び IPA の比率を以下の表 3 (水の量のみを示し、残部は IPA) に示されるように変えて、試験例 1 と同一の条件下で薬液中に溶出した Cu、Al、W 濃度を ICP-MS で測定し、エッチングレートを算出した。結果を表 3 に示す。

表 3

水濃度(wt%)	Al(Å/分)	Cu(Å/分)	W(Å/分)
0.01	4.3	1.0	0.1以下
10	2.5	0.31	0.1以下
20	1.2	0.36	0.1以下
30	1.1	0.1以下	0.1以下
40	1.1	0.1以下	0.1以下
50	50	0.40	0.39
60	47	1.0	0.24
70	46	2.9	0.21
80	44	6.5	0.31
90	44	9.6	0.30
100	46	8.9	0.47

試験例4：メタル腐食試験IV（界面活性剤なし）

- 実施例1及び比較例5の組成物を用い、3cm×3cmのTiNウエハ、CoSiウエハ、Wウエハ及びTiSiウエハについて試験例1と同様にして腐食試験を行った。結果を表4に示す。

表4

組成物	TiN(Å/分)	CoSi(Å/分)	W(Å/分)	TiSi(Å/分)
実施例1	0.001	0.001以下	0.001以下	0.001以下
比較例5	0.01	0.049	0.014	0.085

- 試験例1～4の結果より、本発明の組成物が金属に対する腐食性が低いことが分かり、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタなどの洗浄用組成物として用いることができ、並びにポリマー剥離用組成物及びCMP後洗浄用組成物としても好ましく用いることができる可能性があることが分かった。
- コンタクトホールなどの洗浄用組成物やポリマー剥離用組成物として用い

るためには、例えばコンタクトホールの側壁などに残存するレジスト由来のポリマーを洗浄する性能を併せ持っている必要があるので、以下の試験例5～6においてその性能を有しているかどうかを試験した。

5 試験例5：ポリマー洗浄性能試験I（界面活性剤なし）

- 表面にA1配線層(Ti/TiN 層-A1層-Ti/TiN 層の3層構成)を蒸着したシリコンウェハ上に、常法に従いナフトキノン／ノボラック樹脂系のポジ型フォトリソグレイからなるレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンを有するシリコンウェハを、常法に従いメタルドライエッチング処理し、
10 次いで、酸素ガスでアッシング処理して残存するレジストを除去した。

- 得られた表面に金属配線を有するシリコンウェハを、実施例1～8及び比較例1～4のいずれかの組成物に25℃で10分間浸漬しポリマーの剥離処理を行った。処理したウェハを純水でリンス処理し、シリコンウェハのアッシング残渣（ポリマー性デポ物）の洗浄状況及び配線メタルの腐食の有無を
15 SEM（走査型電子顕微鏡）の写真観察により評価した。ポリマー性デポ物の洗浄状況は、「良好」、「不完全」の2段階評価、配線メタル腐食の有無は腐食の「有り」、「無し」の2段階評価とした。結果を表5に示す。

表 5

組成物	デポ物洗浄状況	配線メタルの腐食
実施例 1	良好	無し
実施例 2	良好	無し
実施例 3	良好	無し
実施例 4	良好	無し
実施例 5	良好	無し
実施例 6	良好	無し
実施例 7	良好	無し
実施例 8	良好	無し
比較例 1	良好	有り
比較例 2	良好	有り
比較例 3	良好	有り
比較例 4	良好	有り

上記試験例 5 では Al の配線を形成して試験を行っているが、Al 配線の洗浄が可能であれば、その他の金属材料のポリマー洗浄にも使用できる。

5 試験例 6 : ポリマー洗浄性能試験 II (界面活性剤なし)

表面に層間絶縁膜、その下層に A 1 配線層(Ti/TiN 層-A 1 層-Ti/TiN 層の 3 層構成)を有するシリコンウェハ上に、常法に従いナフトキノン/ノボラック樹脂系のポジ型フォトリソグレイからなるレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンを有するシリコンウェハを、常法に従い酸化膜ドライエッチング処理し、ビアホールを形成した。次いで、酸素ガスでアッシング処理を行い、残存するレジストを除去した。

得られたビアホールを有するシリコンウェハを、実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 4 のいずれかの組成物に 25℃で 10 分間浸漬しポリマーデポ物の洗浄処理を行った。処理したウェハを純水でリンス処理し、シリコンウェハのアッシング残渣(ポリマー性デポ物)の洗浄状況及び配線メタルの腐食の有無を SEM (走査型電子顕微鏡) の写真観察により評価した。前記ポリマー性デポ物の洗浄状況は、「良好」、「不完全」の 2 段階評価、配線メタル腐食

の有無は腐食の「有り」、「無し」の２段階評価とした。結果を表６に示す。

表 6

組成物	デポ物洗浄状況	配線メタルの腐食
実施例 1	良好	無し
実施例 2	良好	無し
実施例 3	良好	無し
実施例 4	良好	無し
実施例 5	良好	無し
実施例 6	良好	無し
実施例 7	良好	無し
実施例 8	良好	無し
比較例 1	良好	有り
比較例 2	良好	有り
比較例 3	良好	有り
比較例 4	良好	有り

試験例 6 ではビアホールを形成して試験を行っているが、ビアホールのデ
5 ポ物の洗浄が可能であれば、コンタクトホールのデポ物の洗浄にも使用でき
る。

試験例 5 ～ 6 の結果より、本発明の組成物がポリマー（レジスト）を洗浄
する性能を有し、しかも配線メタルを腐食しないという性質を有しているこ
とがわかった。従って、本発明の組成物は、メタルゲート、コンタクトホー
10 ル、ビアホール、キャパシタなどの洗浄用組成物として好適であることがわ
かった。また、本発明の洗浄用組成物は、メタルゲート、コンタクトホール、
ビアホール、キャパシタなどの側壁に残存するポリマー剥離のためにも好適
に用いることができることがわかった。

15 試験例 7：絶縁膜のエッチングレート（界面活性剤なし）

実施例 1 ～ 8，比較例 1 ～ 4 の組成物を用いて、シリコン基板表面に熱酸
化膜、BPSG 膜、NSG 膜を各々形成した試験基板を 25℃でエッチング

し、それぞれの膜に対するエッチングレートを求めた。結果を表7に示す。
 なお、表中のエッチングレートは、いずれも ($\text{\AA}/\text{min}$) である。

表 7

組成物	熱酸化膜	BPSG膜	NSG膜
実施例 1	1 0	1 0	1 0
実施例 2	2 0	2 0	2 0
実施例 3	1. 6	1 5	1 2
実施例 4	2. 0	4. 1	3. 5
実施例 5	3. 9	8. 5	7. 0
実施例 6	1. 3	2 3	1 1
実施例 7	4. 8	3 5	2 4
実施例 8	0. 5	8	1 6
比較例 1	3	2 5 0	3. 6
比較例 2	6	3 3 0	1 1
比較例 3	—	—	—
比較例 4	3 0	2 6 0	4 5

自然酸化膜は非常に薄いので、それ自体のエッチレートを測定することは困難であるが、自然酸化膜より厚い熱酸化膜、BPSG及びNSG膜などの酸化膜をエッチングできることが試験例7より明らかである。従って、それより薄い自然酸化膜をエッチングし、除去（洗浄）できることがわかる。試験例1～7より、本発明の組成物は従来用いられていた洗浄用組成物と比べ低腐食性であり、且つ、自然酸化膜やポリマー性デポ物などを洗浄できることがわかる。かかる組成物は、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタなどの洗浄用組成物として好適に用いることができる。

表7の結果は、本発明の組成物がビアホールの形状を大きく変形することなく、熱酸化膜、BPSG膜、NSG膜等の各膜に付着したポリマーを除去できることを示す。試験例1～7より、本発明の組成物は従来用いられていたポリマー剥離用組成物と比べ低腐食性であり、且つ、ビアホールの形状を

- 大きく変形することなくポリマー（デポ物）を剥離できることがわかる。従って、かかる組成物は、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタ、メタル配線などの側壁に残存するポリマー剥離用組成物として、及びイオンインプランテーション後のレジスト残渣除去やシングルダマシ
- 5 又はデュアルダマシンプロセスにおけるドライエッチング後の付着ポリマーの剥離用組成物として好適に用いることができる。

- CMPに用いられたスラリーは、被処理物の表面に付着していたり、研磨されることにより被処理物である絶縁膜に一部食い込んでいる。従って、通常絶縁膜をわずかにエッチングすることにより、スラリーをリフトオフし、
- 10 ブラシでこすりとして洗浄される。本発明の洗浄用組成物が上記膜をエッチングできることが試験例7よりわかったので、CMP後の洗浄用組成物として用いた場合、スラリーを除去（洗浄）できることがわかる。本発明の組成物は、メタル腐食性が低く、しかもスラリーを除去できるので、CMP後の
- 15 洗浄用組成物として好適である。

アニオン系界面活性剤を含有する組成物を調製し、下記の試験を行った。
実施例9～28及び比較例6～7

以下に示される組成の組成物を、常法に従い製造した。

- 20 実施例9： $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%)， NH_4F (0.22%)，水 (7.5%)、残りIPA；
実施例10： $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%)， NH_4F (0.185%)，水 (15%)、残りIPA；
実施例11： $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%)， NH_4F (0.185%)，
- 25 水 (20%)、残りIPA；
実施例12： $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%)， NH_4F (0.185%)，水 (25%)、残りIPA；
実施例13： $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%)， NH_4F (0.185%)，水 (30%)、残りIPA；
- 30 実施例14： $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%)， NH_4F (0.093%)，

水 (7.5%)、残り IPA;

実施例 15: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%), NH_4F (0.093%),
水 (15%)、残り IPA;

5 実施例 16: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%), NH_4F (0.093%),
水 (20%)、残り IPA;

実施例 17: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%), NH_4F (0.093%),
水 (25%)、残り IPA;

実施例 18: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.15%), NH_4F (0.093%),
水 (30%)、残り IPA;

10 実施例 19: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.185%), 水 (7.5%)、残り IPA;

実施例 20: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.185%), 水 (15%)、残り IPA;

15 実施例 21: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.185%), 水 (20%)、残り IPA;

実施例 22: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.185%), 水 (25%)、残り IPA;

実施例 23: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.185%), 水 (30%)、残り IPA;

20 実施例 24: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.093%), 水 (7.5%)、残り IPA;

実施例 25: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.093%), 水 (15%)、残り IPA;

25 実施例 26: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.093%), 水 (20%)、残り IPA;

実施例 27: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.093%), 水 (25%)、残り IPA;

実施例 28: $C_{12}H_{25}C_6H_3(SO_3H)Oph(SO_3H)$ (0.075%), NH_4F
(0.093%), 水 (30%)、残り IPA;

比較例 6 : $C_9H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_{10}H$ (0.15%)、 NH_4HF_2 (0.01%)、 NH_4F (0.065%)、水 (7.5%)、残り IPA ;

比較例 7 : NH_4F (0.055%)、水 (10%)、残り IPA.

5 試験例 8 : メタル腐食試験 V (界面活性剤あり)

22℃の実施例 9 ~ 28 及び比較例 6 ~ 7 の組成物 100 g に、3cm×3cm の Cu テストピース、Al ウェハ、W ウェハを別々に 30 分間浸漬し、組成物中に溶出した Cu、Al、W 濃度を ICP-MS で測定し、エッチングレートを出した。結果を表 8 に示す。

10

表 8

組成物	Al (Å/分)	Cu (Å/分)	W (Å/分)
実施例 9	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 10	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 11	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 12	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 13	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 14	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 15	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 16	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 17	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 18	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 19	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 20	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 21	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 22	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 23	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 24	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 25	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 26	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 27	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下
実施例 28	0.1 以下	0.1 以下	0.1 以下

表 8 の結果から、本発明の組成物は金属腐食性が非常に低いことが明らかになった。

試験例 8 の結果より、本発明の組成物が金属に対する腐食性が低いことが
5 分かり、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタなどの
洗浄用組成物として用いることができ、並びにポリマー剥離用組成物及び C
M P 後洗浄用組成物としても好ましく用いることができる可能性があること
が分かった。

かかる組成物においては、残存するポリマー（レジスト）を剥離する性能
10 を併せ持っている必要があるので、以下の試験例 9 ～ 10 においてその性能
を有しているかどうかを試験した。

試験例 9：ポリマー剥離性能試験 I（界面活性剤あり）

表面に A 1 配線層 (Ti/TiN 層 - A 1 層 - Ti/TiN 層の 3 層構成) を蒸着したシ
15 リコンウェハ上に、常法に従いナフトキノン / ノボラック樹脂系のポジ型フ
ォトレジストからなるレジストパターンを形成した。得られたレジストパ
ターンを有するシリコンウェハを、常法に従いメタルドライエッチング処理し、
次いで、酸素ガスでアッシング処理して残存するレジストを除去した。

得られた表面に金属配線を有するシリコンウェハを、実施例 9 ～ 28 及び
20 比較例 6 ～ 7 のいずれかの組成物に 25℃ で 10 分間浸漬しポリマーの剥離
処理を行った。処理したウェハを純水でリンス処理し、シリコンウェハのア
ッシング残渣（ポリマー性デポ物）の剥離状況及び配線メタルの腐食の有無
を SEM（走査型電子顕微鏡）の写真観察により評価した。ポリマー性デポ
物の剥離状況は、「良好」、「不完全」の 2 段階評価、配線メタル腐食の有
25 無は腐食の「有り」、「無し」の 2 段階評価とした。結果を表 9 に示す。

表 9

組成物	デポ物剥離状況	配線メタルの腐食
実施例 9	良好	無し
実施例 10	良好	無し
実施例 11	良好	無し
実施例 12	良好	無し
実施例 13	良好	無し
実施例 14	良好	無し
実施例 15	良好	無し
実施例 16	良好	無し
実施例 17	良好	無し
実施例 18	良好	無し
実施例 19	良好	無し
実施例 20	良好	無し
実施例 21	良好	無し
実施例 22	良好	無し
実施例 23	良好	無し
実施例 24	良好	無し
実施例 25	良好	無し
実施例 26	良好	無し
実施例 27	良好	無し
実施例 28	良好	無し
比較例 1	不完全	無し
比較例 2	不完全	無し

表 9 の結果から、本発明の組成物は、配線層上のポリマー性デポ物を良好に剥離する条件で、配線メタルを腐食しないことが明らかになった。

5.

試験例 10 : ポリマー剥離性能試験 II (界面活性剤あり).

表面に層間絶縁膜、その下層に A 1 配線層 (Ti/TiN 層 - A 1 層 - Ti/TiN 層の 3 層構成) を有するシリコンウェハ上に、常法に従いナフトキノン/ノボラック樹脂系のポジ型フォトリソレジストからなるレジストパターンを形成した。得

られたレジストパターンを有するシリコンウェハを、常法に従い酸化膜ドライエッチング処理し、ビアホールを形成した。次いで、酸素ガスでアッシング処理を行い、残存するレジストを除去した。

- 得られたビアホールを有するシリコンウェハを、実施例 9～28 及び比較
- 5 例 6～7 のいずれかの組成物に 25℃で 10 分間浸漬しポリマーデポ物の剥離処理を行った。処理したウェハを純水でリンス処理し、シリコンウェハのアッシング残渣（ポリマー性デポ物）の剥離状況及び配線メタルの腐食の有無を SEM（走査型電子顕微鏡）の写真観察により評価した。前記ポリマー性デポ物の剥離状況は、「良好」、「不完全」の 2 段階評価、配線メタル腐
- 10 食の有無は腐食の「有り」、「無し」の 2 段階評価とした。結果を表 10 に示す。

表 1 0

組成物	デポ物剥離状況	配線メタルの腐食
実施例 9	良好	無し
実施例 1 0	良好	無し
実施例 1 1	良好	無し
実施例 1 2	良好	無し
実施例 1 3	良好	無し
実施例 1 4	良好	無し
実施例 1 5	良好	無し
実施例 1 6	良好	無し
実施例 1 7	良好	無し
実施例 1 8	良好	無し
実施例 1 9	良好	無し
実施例 2 0	良好	無し
実施例 2 1	良好	無し
実施例 2 2	良好	無し
実施例 2 3	良好	無し
実施例 2 4	良好	無し
実施例 2 5	良好	無し
実施例 2 6	良好	無し
実施例 2 7	良好	無し
実施例 2 8	良好	無し
比較例 6	不完全	無し
比較例 7	不完全	無し

表 1 0 の結果から、本発明の組成物は、層間絶縁膜上又はビアホール中のデポ物を除去できることが明らかになった。

5 試験例 1 1：絶縁膜のエッチングレート（界面活性剤あり）

ビアホールは酸化膜で形成されており、洗浄用組成物のエッチングレートが速いとホールの形状が洗浄により、大きく変化してしまう。そこで本発明のポリマー剥離用組成物の各種酸化膜に対するエッチングレートを調べた。

実施例 9 ～ 2 8 の組成物に、シリコン基板表面に熱酸化膜、BPSG膜、

NSG膜を各々形成した試験基板を25℃でエッチングし、それぞれの膜に対するエッチングレートを求めた。結果を表11に示す。なお、表中のエッチングレートは、いずれも($\text{\AA}/\text{min}$)である。

表11

組成物	熱酸化膜	BPSG膜	NSG膜
実施例9	15	29	24
実施例10	5.4	26	20
実施例11	2.0	23	15
実施例12	1.2	22	12
実施例13	0.7	17	8.4
実施例14	3.5	25	14
実施例15	3.1	23	13
実施例16	0.5	20	9.5
実施例17	0.3	18	8.4
実施例18	0.2	15	5.2
実施例19	5.3	17	17
実施例20	3.1	15	14
実施例21	0.7	14	10
実施例22	0.4	13	8.3
実施例23	0.2	10	5.8
実施例24	3.8	10	6.9
実施例25	1.4	9.3	5.7
実施例26	0.5	8.2	4.3
実施例27	0.3	7.8	3.4
実施例28	0.2	6.1	2.4

5

表11の結果は、本発明の組成物がビアホールの形状を大きく変形することなく、熱酸化膜、BPSG膜、NSG膜等の各膜に付着したポリマーを除去できることを示す。

試験例8～11の結果より、本発明の組成物は従来用いられていたポリマ
10 ー剥離用組成物と比べ低腐食性であり、且つ、ビアホールの形状を大きく変

- 形することなくポリマー（デポ物）を剥離できることがわかる。従って、かかる組成物は、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール、キャパシタ、メタル配線の側壁などに付着したポリマー剥離用組成物及びイオンインプラメンテーション後のレジスト残渣除去やシングルダマシン、デュアルダマシン
- 5 プロセスにおけるドライエッチング後の付着ポリマー剥離用組成物として好適に用いることができる。もちろん、低腐食性であり、自然酸化膜をエッチングすることができ、ポリマーデポ物を除去できる性質を有しているので、コンタクトホールなどの洗浄用組成物としても好適に用いることができることがわかる。さらに、本発明組成物は、低腐食性であり、自然酸化膜をエッ
- 10 チングできるので、CMP後の洗浄にも用いることができる。

請求の範囲

1. (1) フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2) ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3) 水を含むことを特徴とする洗浄用組成物。
2. (1) フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種が、フッ化水素酸
5 とアンモニア、ヒドロキシルアミン類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、脂肪族ないし芳香族第4級アンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種とから形成されるフッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の洗浄用組成物。
3. (2) ヘテロ原子を有する有機溶媒が、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-
10 -ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、
15 1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノールなどのアルコール類；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、
20 プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール、グリセリンなどのポリオール類；アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、
25 プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；トリフルオロエタノール、
25 ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素アルコール；スルホラン及びニトロメタンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の洗浄用組成物。
4. (2) ヘテロ原子を有する有機溶媒が、アルコール類及びケトン類からなる群から選ばれる少なくとも1種の含酸素有機溶媒であることを特徴とする

請求項 3 に記載の洗浄用組成物。

5. (2) 含酸素有機溶媒がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、水の濃度が 10 質量% 以下である請求項 4 に記載の洗浄用組成物。
- 5 6. (2) 含酸素有機溶媒がアセトンであり、水の濃度が 20 ~ 40 質量% である請求項 4 に記載の洗浄用組成物。
7. (1) NR_4F (R は、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す) で表されるフッ化物塩の濃度が 1 質量% 以下及び/又は NR_4HF_2 (R は前記に定義されたとおりである) で表される重フッ化物塩の濃度が 0.001 ~ 1 質量%、(3) 水濃度が 10 質量% 以下、(2) 残部がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の洗浄用組成物。
- 10 8. (1) NR_4F (R は、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す) で表されるフッ化物塩の濃度が 1 質量% 以下及び/又は NR_4HF_2 (R は前記に定義されたとおりである) で表される重フッ化物塩の濃度が 0.001 ~ 1 質量%、(3) 水濃度が 20 ~ 40 質量%、(2) 残部がアセトンである請求項 1 に記載の洗浄用組成物。
- 15 9. さらに(4) アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 1 に記載の洗浄用組成物。
- 20 10. (4) 界面活性剤が、アニオン系界面活性剤であることを特徴とする請求項 9 に記載の洗浄用組成物。
11. (4) アニオン系界面活性剤が、スルホン酸基を有することを特徴とする請求項 10 に記載の洗浄用組成物。
12. (4) アニオン系界面活性剤が、 $\text{C}_n\text{H}_m\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{Oph}(\text{SO}_3\text{H})$ (ph はフ

エニレン基、 n は1～30の整数、 m は3～61の整数を表す)で示される化合物並びにこれらの金属塩、アンモニウム塩、第一アミン塩、第二アミン塩及び第三アミン塩の少なくとも1種であることを特徴とする請求項11に記載の洗浄用組成物。

- 5 13. (4)アニオン系界面活性剤が $C_nH_mph(SO_3H)$ (ph はフェニレン基、 n は1～30の整数、 m は3～61の整数を表す)で示される化合物並びにこれらの金属塩、アンモニウム塩、第一アミン塩、第二アミン塩及び第三アミン塩の少なくとも1種であることを特徴とする請求項11に記載の洗浄用組成物。

- 10 14. (4)アニオン系界面活性剤の含有量が、0.001～10質量%であることを特徴とする請求項10に記載の洗浄用組成物。

- 15 15. (1) NR_4F (R は、同一又は異なって、フッ素原子で置換されていても良い直鎖若しくは分枝を有する炭素数1～12のアルキル基、フッ素原子で置換されていても良いフェニル基又は水素原子を示す)で表されるフッ化物塩の濃度が1質量%以下及び/又は、 NR_4HF_2 (R は前記に定義されたとおりである)で表される重フッ化物塩の濃度が0.001～1質量%、(3)水濃度が60質量%以下、(4)アニオン系界面活性剤の濃度が0.001～10質量%、(2)残部がイソプロピルアルコール、エタノール及びメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項10に記載の洗浄用組成物。

- 20 16. メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール及びキャパシタの少なくとも1種を洗浄するために用いることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

17. レジスト由来の残存ポリマー剥離のために用いることを特徴とする請求項1に記載の洗浄用組成物。

- 25 18. CMP後洗浄のために用いることを特徴とする請求項1に記載の洗浄用組成物。

19. (1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3)水を含む組成物を用いて、メタルゲート、コンタクトホール、ビアホール及びキャパシタの少なくとも1種が形成された半導体基板を洗浄する方法。

20. エッチング処理後又はイオンインプランテーション処理後に被処理物に残存するレジスト由来のポリマーを、(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3)水を含む組成物を用いて剥離する方法。

- 5 21. 半導体基板となるシリコン基板上の絶縁層膜及びその上に形成された導電層からなる被加工層上にレジストのパターンを形成する工程、

該レジストをマスクにして、ドライエッチングにより前記被加工層を所定パターンに形成する工程、及び

- 10 (1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3)水を含む組成物を用いて半導体基板を洗浄する工程を含む半導体装置の製造方法。

22. 半導体基板のシリコン基板上の所定パターンに導電層を形成する工程、

該導電層上に絶縁層を形成する工程、

- 15 該絶縁層からなる被加工層上にレジストのパターンを形成する工程、

該レジストをマスクにして、ドライエッチングにより前記被加工層を所定パターンに形成する工程、

- 20 (1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3)水を含む組成物を用いて半導体基板を洗浄する工程を含む半導体装置の製造方法。

23. シングルダマシン又はデュアルダマシンプロセスにおいて、CMP処理後に、(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3)水を含む組成物を用いて被処理面を洗浄する方法。

- 25 24. 半導体基板の片面にシングルダマシンもしくはデュアルダマシンにより導電層と絶縁層が混在した被加工層を形成する工程、及び

(1)フッ化物塩及び重フッ化物塩の少なくとも1種；(2)ヘテロ原子を有する有機溶媒；及び(3)水を含む組成物を用いて被加工層を洗浄する工程を含む半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C11D7/10, C11D7/50, H01L21/304, H01L21/308 // G03F7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C11D7/10, C11D7/50, H01L21/304, H01L21/308, G03F7/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 773480 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 14 May, 1997 (14.05.97), Claims	1-6, 9-14, 16-24
Y	& JP 2000-47401 A & JP 197681 A & US 5792274 A	7, 8, 15
X	EP 901160 A2 (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 10 March, 1999 (10.03.99), Claims; page 3, line 19, (acidic ammonium fluoride)	1-6, 9-14, 16-24
Y	& JP 11-67632 A & US 5962385 A	7, 8, 15
Y	JP 11-323394 A (Texas Instr. Japan, Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; column 5, lines 32 to 36 (Family: none)	7, 8, 15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 July, 2001 (23.07.01)Date of mailing of the international search report
31 July, 2001 (31.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1091254 A2 (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 11 April, 2001 (11.04.01), Claims & JP 2001-100436 A Claims; Par. No. [0005].	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C11D7/10, C11D7/50, H01L21/304, H01L21/308 // G03F7/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C11D7/10, C11D7/50, H01L21/304, H01L21/308, G03F7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>X</u>	EP 773480 A1 (東京応化工業株式会社) 14. 5月. 1997 (14. 05. 97) 特許請求の範囲	<u>1-6, 9-14, 16-24</u>
<u>Y</u>	& JP 2000-47401 A & JP 9-197681 A & US 5792274 A	<u>7, 8, 15</u>
<u>X</u>	EP 901160 A2 (三菱瓦斯化学株式会社) 10. 3月. 1999 (10. 03. 99) 特許請求の範囲、第3頁第19行 (acidic ammonium fluoride)	<u>1-6, 9-14, 16-24</u>
<u>Y</u>	& JP 11-67632 A & US 5962385 A	<u>7, 8, 15</u>
<u>Y</u>	JP 11-323394 A (日本テキサスインスツルマン株式会社) 26. 11月. 1999 (26. 11. 99) 特許請求の範囲、第5欄第32~36行 (ファミリーなし)	7, 8, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 07. 01

国際調査報告の発送日

31.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	EP 1091254 A2 (三菱瓦斯化学株式会社) 11. 4月. 2001 (11. 04. 01) 特許請求の範囲 & JP 2001-100436 A 特許請求の範囲、段落0005	1-24